

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

94572

Patent dodatkowy
do patentu _____

MKP C09k 3/18

Zgłoszono: 18.07.74 (P. 172850)

Pierwszeństwo: 19.07.73 Stany Zjednoczone
Ameryki

Int. Cl.² C09K 3/18

Zgłoszenie ogłoszono: 02.06.75

Opis patentowy opublikowano: 31.12.1977

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Państwa Republiki Polskiej

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: The Dow Chemical Company,
Midland (Stany Zjednoczone Ameryki)

Sposób zmniejszania wytrzymałości lodu

Przedmiotem wynalazku jest sposób zmniejszania wytrzymałości lodu przez taką obróbkę wody, aby masa, tworząca się z niej po zamrożeniu, była fizycznie mało wytrzymała i łatwa do skruszenia. Wynalazek szczególnie nadaje się do zastosowania w przypadku obróbki stałych substancji ziarnistych, zawierających wilgoć, po której zamrożeniu masa staje się łatwa do skruszenia.

Wynalazek znajduje zastosowanie zarówno w odniesieniu do samej wody, jak i do występujących w dowolnej postaci stałych substancji ziarnistych, zawierających wilgoć, nie rozpuszczających się w wodzie i nie spęcznialnych przez nią. Typowymi przykładami takich substancji są węgiel oraz rudy metali, takie jak ruda żelaza i miedzi. Materiały te składuje się zwykle w postaci hałd, poddanych działaniu czynników atmosferycznych a transportuje się je w otwartych wagonach kolejowych lub samochodach ciężarowych. Są one zatem wystawione na wpływ deszczu i innych czynników powodujących gromadzenie się znacznych ilości wilgoci powierzchniowej. Gdy temperatura obniży się poniżej temperatury zamarzania, cząstki takiej substancji zostają ze sobą związane poprzez lód tworzący się na ich powierzchni. Załadowanie lub rozładowanie takiej masy wymaga w tych warunkach rozdrabniania mechanicznego lub obróbki cieplnej.

Znane są sposoby zmniejszania wytrzymałości lodu, polegające na dodawaniu do wody przed zamarznięciem pewnych substancji chemicznych. Na przykład, z opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3298804 znany jest sposób zmniejszania wytrzymałości lodu, polegający na dodaniu do wody nafty, zawierającej niewielką ilość imidazolu.

Stwierdzono, że dodanie do wody kompozycji innych substancji chemicznych znacznie obniża wytrzymałość na ściskanie wytworzonego lodu.

Sposób według wynalazku polega na tym, że do wody przed zamarznięciem dodaje się kompozycję złożoną z: A) rozpuszczalnego w wodzie związku wielowodorotlenowego lub jego eteru monoalkilowego, oraz B) rozpuszczalnego w wodzie nietłotnego związku organicznego, zawierającego co najmniej jedną grupę hydrofilową.

Stosując węgiel zawierający 10% wilgoci otrzymuje się następujące wyniki (punkt 3), w porównaniu ze sposobem według cytowanego wyżej opisu Stanów Zjednoczonych Ameryki (punkt 2).

	Wysokość warstwy węgla po wstrząsaniu cm	Wytrzymałość na ściskanie kG/cm ²
1. Bez dodatków	5,5	7,5
2. 1 litr nafty + imidazol na tonę wilgotnego węgla	— — 5,2	— — 5,7
3. 1 litr mieszaniny 95% glikolu etylenowego + 5% lodowatego kwasu octowego na tonę wilgotnego węgla	— — — — 5,7	— — — — 1,9

Jednym ze składników kompozycji skutecznie stosowanych w sposobie według wynalazku jest rozpuszczalny w wodzie związek wielowodorotlenowy, najkorzystniej należący do grupy polihydroksyalkanów. Typowymi przedstawicielami tej grupy związków są na przykład glikol etylenowy, glikol dwuetylenowy, glikol trójetylenowy, glikol dwupropylenowy, gliceryna i cukier. Najskuteczniej spośród tych substancji działa glikol etylenowy. Korzystne jest również stosowanie eterów monoalkilowych, takich jak eter monobutyłowy glikolu etylenowego.

Drugim składnikiem kompozycji stosowanej do obróbki drobnodziarnistych materiałów jest rozpuszczalny w wodzie nielotny związek organiczny. Związek taki winien zawierać co najmniej jedną grupę hydrofilową, taką jak aminową, karboksylową lub karboksylanową. Może on być polimerem lub substancją małocząsteczkową. Do tej ostatniej grupy należy na przykład kwas fumarowy, mocznik, kwas glikolowy, sól czterosodowa kwasu etylenodwuaminoczworoctowego, octan sodowy i kwas octowy. Można też stosować inne aminy lub związki zawierające grupę karboksylową. Związkami polimerycznymi mogą być na przykład poliakryloamid, poliwinylpiron, polietylenolmina, poliakrylany oraz naturalne żywice, jak żywica guarowa.

Ilość materiału wprowadzonego do wody i stosunek ilościowy związku o grupach wodorotlenowych do nielotnego związku organicznego mogą być zmieniane w szerokim zakresie. Należy stosować minimalną ilość zapewniającą takie zmniejszenie wytrzymałości zmrożonej masy, aby stała się ona krucha. Ilość ta zależy w znacznym stopniu od takich cech masy poddawanej obróbce, jak wielkość jej cząstek i zawartość wilgoci, od warunków przy jakich masa poddana jest działaniu czynników atmosferycznych, a także w pewnej mierze i od rodzaju masy. W zasadzie już zawartości przekraczające 0,125% wagowych, a najkorzystniej 0,25–0,5% wagowych kompozycji w stosunku do wilgoci zawartej w masie działają skutecznie. W przypadku szczególnie niekorzystnych warunków oddziaływania czynników atmosferycznych zaleca się stosowanie nieco zwiększonej ilości kompozycji. Górna granica tej ilości jest uwarunkowana głównie względami ekonomicznymi i w zasadzie nie przekracza 10% wagowych.

Stosunek ilości związku o grupach wodorotlenowych do ilości nielotnego związku organicznego jest zależny od wymienionych już czynników, wpływających na ogólną ilość kompozycji. Stosowanie niektórych polimerów powoduje znaczne zwiększenie lepkości, co nastręcza pewne trudności przy ich użyciu do obróbki ziarnistej masy. W zasadzie kompozycja powinna zawierać 0,001–2 części wagowych nielotnego związku organicznego na 1 część związku wielowodorotlenowego.

Kompozycje stosowane do obróbki mogą również zawierać inne składniki, takie jak barwniki i farby wskazujące przebieg procesu, stabilizatory, antyutleniacze i inne powszechnie używane dodatki. Wszystkie te dodatki muszą być rozpuszczalne w wodzie.

Kompozycje stosowane w sposobie według wynalazku mogą być wprowadzane do ziarnistych mas zawierających wilgoć za pomocą znanych metod. Jedną z dogodnych metod polega na umieszczeniu urządzeń spryskujących powyżej i poniżej części rozładowniczej transportera przeładunkowego. W momencie wysypywania się cząstek masy z transportera występują optymalne warunki kontaktu wilgoci obecnej na cząstkach z natryskaną kompozycją.

Poniższe przykłady ilustrują wynalazek. W przykładach tych, przy braku odrębnego zaznaczenia, operuje się częściami i procentami wagowymi.

Przykład I. Próbkę lodu otrzymano po uprzednim rozpuszczeniu odpowiedniego związku chemicznego w wodzie. Roztwór wodny oziębiono do temperatury 4°C , a następnie wiano do mosiężnych form o wymiarach $5 \times 5 \times 5 \text{ cm}$, które uprzednio natryśnięto środkiem antyadhezyjnym i utrzymywano przez kilka godzin w lodówce w temperaturze -18°C . Lód utrzymywano w formach w ciągu co najmniej 16 godzin w temperaturze -18°C , a następnie wydobywano go i poddawano badaniom.

Wytrzymałość na ściskanie uzyskanych sześciątów lodu określano za pomocą pracy hydraulicznej. Stalowe szczęki prasy wstępnie oziębiano, umieszczając lód pomiędzy ich płaszczyzny i poddając lód działaniu ciśnienia aż do stopienia. Czas oziębiania wynosił około pięciu minut. Następnie badane sześciąty lodu wprowadzano pomiędzy płyty stalowe, które zwierano ciśnieniem hydraulicznym z szybkością $1,7 \text{ cm/min}$. Rejestrowano ciśnienie, przy którym sześciąty lodu pękały. Wyniki przedstawiono w tablicy I.

Tablica I

Czynnik		Wytrzymałość na ściskanie kG/cm^2
		25,5★
0,1%	poliakryloamidu o ciężarze cząsteczkowym 6 mln. i o stopniu hydrolizy 30% (PAA)	20
0,2%	jak wyżej	15,4
0,5%	jak wyżej	11,9
1,0%	jak wyżej	10,4
0,05%	glikolu etylenowego (GE)	25
0,1%	jak wyżej	17
0,25%	jak wyżej	15,8
0,5%	jak wyżej	18,6
1,0%	jak wyżej	13,7
2,5%	jak wyżej	10,2
5,0%	jak wyżej	3,5
0,05%	GE + 0,1 PAA	19,6
0,1%	GE + 0,1 PAA	13,9
0,25%	GE + 0,1 PAA	8,4
0,5%	GE + 0,1 PAA	6,7
1,0%	GE + 0,1 PAA	6,8
2,5%	GE + 0,1 PAA	4,2
5,0%	GE + 0,1 PAA	2,1

★ Średnia z 5 oznaczeń.

Przy wzroście szybkości zwierania szczęk do 10 cm/min zachowany był ten sam kierunek zmniejszania wytrzymałości lodu.

Przykład II. Zastosowano wiele rozmaitych substancji, określając ich skuteczność w roli czynników zmniejszających wytrzymałość lodu. Próbkę przygotowywano i badano w sposób opisany w przykładzie I. Uzyskane wyniki przedstawiono w tablicy II.

Tablica II

	Czynnik, %	Wytrzymałość na ściskanie kG/cm ²
		28,9
2,5	glikolu etylenowego (GE)	10,2
0,5	poliwinylopirolidonu o ciężarze cząsteczkowym 360 000	46,6
0,5	poliwinylopirolidonu o ciężarze cząsteczkowym 360 000 + 2,5 GE	9,1
0,5	żywicy guarowej	73,5
0,5	żywicy guarowej + 2,5 GE	5,7
0,5	poliakrylanu sodowego	26
0,5	poliakrylanu sodowego + 2,5 GE	8
0,5	żelatany	36,8
0,5	żelatyny + 2,5 GE	3,6
0,5	niejonowego poliakryloamidu o ciężarze cząsteczkowym 1,5 mln	42,7
0,5	niejonowego poliakryloamidu o ciężarze cząsteczkowym 1,5 mln + 2,5 GE	4,6
2,5	mocznika	52,5
2,5	mocznika + 2,5 GE	7
2,5	kwasu glikolowego	24,2
2,5	kwasu glikolowego + 2,5 GE	4,3
2,5	solii czterosodowej kwasu etyleno- dwuaminocteroocetowego	20,8
2,5	solii czterosodowej kwasu etylenodwuami- nocteroocetowego + 2,5 GE	5,7
2,5	octanu sodowego	15,4
2,5	octanu sodowego + 2,5 GE	6,3
0,1	kwasu octowego	34,4
0,1	GE	17,2
0,1	kwasu octowego + 0,1 GE	8
2,5	eteru jednobutyłowego glikolu etylenowego	22,2
2,5	eteru jednobutyłowego glikolu etyleno- wego + 0,5 poliakryloamidu o ciężarze cząsteczkowym 6 mln i o stopniu hydrolizy 30%	13,3
2,5	glikolu dwuetylenowego	6,8
2,5	glikolu dwuetylenowego + 0,5 poliakrylo- amidu o ciężarze cząsteczkowym 6 mln i o stopniu hydrolizy 30%	4,0
2,5	cukru	21,1
2,5	cukru + 0,5 poliakryloamidu o ciężarze cząsteczkowym 6 ml i o stopniu hydrolizy 30%	12,3
2,5	glikolu trójetylenowego	15
2,5	glikolu trójetylenowego + 0,5 poliakryloamidu o ciężarze cząsteczkowym 6 mln i o stopniu hydrolizy 30%	5,6

Przykład III. Zilustrowano tu wpływ wielkości cząstek i zawartości wilgoci na wytrzymałość na ściskanie zamrożonej ziarnistej masy węgla. Do pierwszej serii badań użyto węgiel filtracyjny o rozdrobnieniu 0,59 mm, do drugiej – węgiel w ziarnach o rozdrobnieniu poniżej 6,68 mm, zaś do trzeciej – mieszaninę 90 części węgla w ziarnach z 10 częściami węgla filtracyjnego. Zawartość wilgoci regulowano przez suszenie lub dodatek wody.

Próbkę 100 g węgla wprowadzano do cylindra o średnicy wewnętrznej 5 cm i długości 8,9 cm, wykonanego z polimetakrylanu metylu, po uprzednim natryśnięciu ścianek cylindra środkiem antyadhezyjnym. Cylinder przykryto metalową pokrywką i energicznie wstrząsano w ciągu 3 minut. Górną część cylindra okryto folią z tworzywa i tak zabezpieczony cylinder umieszczono w lodówce w temperaturze -18°C na okres powyżej 16 godzin. Cylinder wyjęto z lodówki, wypchnięto z nich węgiel za pomocą korka gumowego i ponownie wstawiono do lodówki.

Wytrzymałość na ściskanie zamrożonych próbek węgla określano przy użyciu prasy hydraulicznej, umieszczając je wraz z metalowymi kulkami pomiędzy stalowymi szczękami prasy, które zwierano z szybkością 0,6 cm/min. Uzyskane wyniki przedstawiono w tablicy III.

Tablica III

Typ węgla	Procent wilgoci	Wytrzymałość na ściskanie kg/cm^2
Węgiel filtracyjny	20,0	4,7
	17,5	2,1
	13,1	0,4
	9,5	0,03
	7,0	<0,03
Węgiel w ziarnach	10,8	7,8
	9,7	3,3
	8,6	3,1
	7,5	3,0
	6,5	1,7
	5,4	0,5
	3,2	<0,07
90 części węgla w ziarnach	11,5	4,9
10 części węgla filtracyjnego	10,0	4,3
	8,7	2,9
	7,4	1,2
	6,5	0,3
	6,0	0,07
	5,0	<0,07

Przykład IV. Węgiel poddano obróbce za pomocą rozmaitych czynników, stosując identyczne próbki węgla, jak w przykładzie III i regulując zawartość wilgoci w każdej serii próbek.

Obróbki dokonano poprzez wprowadzenie do węgla w pierwszej kolejności ciekłego składnika kompozycji i następnie wymieszanie na sucho ze składnikiem stałym aż do osiągnięcia jednorodnego rozproszania kompozycji.

Próbki otrzymywano i badano w sposób opisany w przykładzie III. Uzyskane wyniki przedstawiono w tablicy IV.

Tablica IV

Próbka	Kompozycja do obróbki w przeliczeniu na 2000 części wagowych węgla	Wysokość próbki w stanie zwartym, cm	Wytrzymałość na ściskanie kG/cm ²
1	2	3	4
90 części węgla w ziarnach	—	6,0	1,1
10 części węgla filtracyjnego	2 części (a)★	6,0	1,0
(7,48% wil-	2 części (a) + 1,89 I GE ★★	6,0	0,02
goci	2 części (a) + 3,78 I GE	6,0	0,02
Węgiel w ziar-	4 części (a) + 1,89 I GE	6,0	0,04
nach (14,4%		5,5	11,5
wilgoci)	2 części (a)	6,2	5,7
	2 części (a) + 0,945 I GE	6,1	2,7
	2 części (a) + 1,89 I GE	6,3	1,6
	2 części (a) + 3,78 I GE	6,1	1,0
	4 części (a) + 0,945 I GE	6,7	1,3
	4 części (a) + 1,89 I GE	6,1	1,1
90 części węgla w ziarnach		5,9	3,1
10 części węgla filtracyjnego	2 części (a) ★	5,8	2,6
(10% wilgo-	2 części (a) + 0,47 I GE ★★	5,8	1,9
ci)	2 części (a) + 0,945 I GE	5,7	1,0
	2 części (a) + 1,89 I GE	5,9	0,5
	2 części (a) + 3,78 I GE	6,1	0,4
	0,47 I GE	5,9	2,5
	0,945 I GE	6,0	1,6
	1,89 I GE	6,0	1,1
	3,78 I GE	6,1	0,8

★ (a) = mieszanina 90% glinki bentonitowej + 10% poliakryloamidu
o ciężarze cząsteczkowym 6 mln

★★ GE = glikol etylenowy

Przykład V. Wpływ innych kompozycji zbadano, stosując je do obróbki mieszaniny 90 części węgla w ziarnach i 10 części węgla filtracyjnego, użytej w przykładach III i IV, regulując zawartość wilgoci na poziomie 10,9% dla jednej serii próbek i na poziomie 6,7% — dla drugiej. Wprowadzanie kompozycji, przygotowanie próbek i ich badanie przebiegało w sposób opisany w poprzednich przykładach. Wyniki przedstawiono w tablicy V.

Tablica V

Czynnik	Wysokość warstwy węgla po wstrząsaniu, cm	Wytrzymałość na ściskanie kG/cm ²
Seria A zawierająca 10,9% wilgoci	5,5	5,8
0,34 l 95% GE + 5% objętościowych lodowatego kwasu octowego (LKO)	6,1	1,5
Seria B zawierająca 6,7% wilgoci	5,7	0,5
0,34 l 95% GE + 5% objętościowych LKO	6,6	0,4
0,47 l 95% GE + 5% objętościowych LKO	6,4	0,09

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób zmniejszania wytrzymałości lodu polegający na dodawaniu do wody przed zamrożeniem substancji chemicznych, z n a m i e n n y t y m, że przed zamrożeniem rozpuszcza się w wodzie kompozycję złożoną z (A) rozpuszczalnego w wodzie związku wielowodorotlenowego lub monoalkilowego eteru takiego związku oraz (B) rozpuszczalnego w wodzie nielotnego związku organicznego zawierającego co najmniej jedną grupę hydrofilową.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że kompozycję dodaje się do wody znajdującej się na powierzchni stałej substancji ziarnistej.

3. Sposób według zastrz. 2, z n a m i e n n y t y m, że kompozycję złożoną ze składników (A i B) stosuje się do obróbki substancji stałej w ilości 0,125% wagowych sumy składników w stosunku do ilości powierzchniowej wilgoci zawartej w substancji.

4. Sposób według zastrz. 2, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się kompozycję w której grupa hydrofilowa składnika (B) jest grupą aminową, karboksylową lub karboksylanową.

5. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się kompozycję, w której składnik (A) jest alifatycznym związkiem wielowodorotlenowym.

6. Sposób według zastrz. 5, z n a m i e n n y t y m, że jako związek wielowodorotlenowy stosuje się glikol alkilenowy.

7. Sposób według zastrz. 6, z n a m i e n n y t y m, że jako glikol alkilenowy stosuje się glikol etylenowy.

8. Sposób według zastrz. 2, z n a m i e n n y t y m, że jako rozpuszczalny w wodzie związek organiczny stosuje się poliakryloamid o stopniu hydrolizy wynoszącym co najmniej 10%.

9. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się kompozycję ciekłą zawierającą glikol etylenowy i lodowaty kwas octowy.

10. Sposób według zastrz. 2, z n a m i e n n y t y m, że obróbce poddaje się węgiel o wielkości ziarna nie przekraczającej 5 cm.